

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit  
**Band:** 44 (1953)  
**Heft:** 6

**Artikel:** Beitrag zur Bestimmung der Peroxydzahl : eine vereinfachte Arbeitsvorschrift  
**Autor:** Hadorn, H. / Jungkuntz, R.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982872>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 08.02.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Beitrag zur Bestimmung der Peroxydzahl

Eine vereinfachte Arbeitsvorschrift

Von *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*

(Laboratorium VSK, Basel)

In seiner ausführlichen und gründlichen Arbeit über das Verderben der Fette und Ole hat *Iselin*<sup>1)</sup> nicht nur in chronologischer Reihenfolge die ganze Entstehungsgeschichte der Fettverderbnis beleuchtet, sondern auch durch experimentelle Studien den Chemismus der Autoxydation klargestellt.

Bei den Oxydationsvorgängen beim Altern der Fette ist es besonders eine Stufe, welche uns als Indiz für die beginnende Verderbnis eines Fettes dienen kann, die sogenannte Peroxydbildung. Durch Anlagerung von molekularem Luftsauerstoff an die olefinische Doppelbindung ungesättigter Fettsäuren entsteht eine sog. Peroxydbrücke. Da ein Molekül Peroxyd aus Jodwasserstoff 2 Atome Jod in Freiheit setzt, können wir diese Jodmenge mit Thiosulfat titrieren. Von dieser Möglichkeit hat *Lea*<sup>2)</sup> Gebrauch gemacht und eine entsprechende Arbeitsmethode entwickelt, welche im grossen und ganzen von *Iselin* übernommen worden ist. In neuer Zeit haben *Müller*<sup>3)</sup> sowie *Purr*<sup>4)</sup> ein Halbmikroverfahren zur Bestimmung der Peroxydzahl und der Induktionsperiode angewendet, welches aber eine Warburg-Apparatur erfordert. Für Serienuntersuchungen in Kontroll-Laboratorien ist dieses Verfahren jedoch zu umständlich, so dass für die neue Auflage des Lebensmittelbuches eher die Methode nach *Lea* in Frage kommt. Es war daher erwünscht, dieselbe zu vereinfachen und nochmals zu überprüfen.

Da sich in den Publikationen von *Iselin* und von *Purr* ein nahezu lückenloses Literaturverzeichnis vorfindet, so kann an dieser Stelle auf eine nochmalige Erwähnung der sehr zahlreichen anderen Arbeiten über die Fettverderbnis und die Peroxydzahl verzichtet werden.

Die Vorschrift nach *Lea*<sup>2)</sup>, welche *Iselin*<sup>1)</sup> mit geringfügigen Abänderungen übernommen hat, lautet:

«In einem dickwandigen Reagenrohr von 15 mm Durchmesser gibt man zu 1 g Fett 1—2 g gepulvertes Kaliumjodid, dann unter Abspülen der Wandung 20 cm<sup>3</sup> eines Gemisches aus Eisessig+Chloroform (2+1). Nun wird ein Gummistopfen mit kurzem Glasrohr zum Entweichen der Gase aufgesetzt und 2 Minuten lang Stickstoff zur Verdrängung der Luft eingeleitet. Für Ausschluss des Lichtes wird Sorge getragen. Nun erhitzt man unter Verschluss der Bohrung, aus der das Einleitungsrohr entfernt ist, mit dem Finger das Reagensglas in geneigter Stellung unter leichtem Sieden vorsichtig über einer kleinen Flamme. Nach beginnendem Sieden taucht man das Glas in ein kochendes Wasserbad, in dem die Chloroformdämpfe den Stickstoff und etwaige Reste Luft verdrängen. Sobald schwere Dämpfe aus der Öffnung entweichen und die siedende Flüssigkeit hochgestiegen ist, verschliesst man die Bohrung des Stopfens mit einem passenden Glasstab, schüttelt kräftig um und kühlt unter der Wasserleitung ab. Nun giesst man das Reaktionsgemisch sofort in 150 cm<sup>3</sup> 1%iger

Kaliumjodidlösung, spült zweimal damit nach und titriert das abgeschiedene Jod mit 1/300—1/500 n-Thiosulfatlösung, zweckmässig bei künstlichem Licht. Durch einen Blindversuch kontrolliert man die Jodabscheidung durch die Reagenzien und zieht diesen Betrag ab.»

Nach dieser Vorschrift sind bei Serienuntersuchungen beträchtliche Mengen des teuren Kaliumjodids erforderlich. Auch das Überspülen des Reaktionsgemisches in das Titriergefäss ist nicht nur unangenehm, sondern es kann nach unseren Erfahrungen zu abweichenden oder schlecht reproduzierbaren Resultaten führen, weil durch den Luftzutritt beim Umgiessen zusätzlich wechselnde Mengen Jod in Freiheit gesetzt werden.

### Abgeänderte Ausführung mit geringeren Kaliumjodidmengen

Wir haben bereits früher bei Untersuchungen über die Peroxydzahl von Olivenölen <sup>5)</sup> darauf hingewiesen, dass man den Kaliumjodidzusatz beträchtlich reduzieren kann, ohne dass die Resultate beeinflusst werden.

Um die Arbeitsweise zu vereinfachen und den Luftsauerstoff nach Möglichkeit fernzuhalten, haben wir die Bestimmung von Anfang bis zu Ende im gleichen Gefäss ausgeführt. Zu diesem Zweck hat sich ein 100 cm<sup>3</sup>-Stehkölbchen mit eingeschliffenem Steigrohr gut bewährt. Nach dem Beschicken mit Öl und den Reagenzien wird die Luft im Kölbchen und Steigrohr durch Kohlensäure verdrängt. Diese Vorrichtung ist zum Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad handlicher als ein grosses Reagensglas mit Gummistopfen. Nach dem Abkühlen wird das Steigrohr weggenommen, die Mischung mit Kaliumjodidlösung und Stärke versetzt und mit Thiosulfatlösung titriert. Auf diese Weise erhält man sehr gut reproduzierbare Resultate. Wie die in Tabelle 1 aufgeführten Beleganalysen zeigen, kann die Kaliumjodidmenge weitgehend reduziert werden, ohne dass die Titrationswerte dadurch offensichtlich beeinflusst werden.

Tabelle 1

#### Peroxydzahlbestimmung nach verschiedenen Methoden

Öl	Reagenzienmengen nach <i>Iselin</i> 1,0 g pulv. KJ 50 cm <sup>3</sup> KJ-Lösung 1%ig		Modifikation <i>Hadorn</i> und <i>Jungkunz</i> 0,1 g pulv. KJ 40 cm <sup>3</sup> KJ-Lösung 0,2%ig	
	Erdnussöl, frisch	2,7	2,6	2,9
Erdnussöl, 48 Std. bei 50° bebrütet	5,5	5,5	5,6	5,7
Olivenöl, Handelsware	11,0	10,8	11,1	11,1

Nach der Methode *Iselin* werden pro Bestimmung insgesamt 1,5 g Kaliumjodid verlangt, während nach unserer am Schluss dieser Arbeit angegebenen modifizierten Vorschrift dagegen nur noch knapp 0,2 g erforderlich sind.

Ist die Verdrängung der Luft durch ein indifferentes Gas notwendig?

Um abzuklären, ob das Einleiten von Stickstoff oder Kohlensäure vor dem Erhitzen des Reaktionsgemisches unbedingt nötig ist, wurden die Peroxydzahlen verschiedener Öle nach unserer Modifikation bestimmt. Dabei haben wir in einer Versuchsreihe Kohlensäure eingeleitet, in einer zweiten, gleichzeitig durchgeführten Reihe die Bestimmung jedoch ohne vorherige Verdrängung der Luft durch CO<sub>2</sub> vorgenommen.

*Tabelle 2*  
*Bestimmung der Peroxydzahl mit und ohne Begasung*

Nr.	öl	mit CO <sub>2</sub>	ohne CO <sub>2</sub>	Differenz
1	Erdnussöl	0,1	1,7	1,6
2	Erdnussöl	0,6	1,3	0,7
		0,9	1,5	0,6
3	Erdnussöl	3,9	4,8	0,9
4	Erdnussöl	5,5	6,2	0,7
5	Olivenöl	8,5	10,9	2,4
		8,0	11,1	3,1
6	Olivenöl	3,6	4,7	1,1
7	Olivenöl	3,7	4,6	0,9
Öle, 48 Stunden bei 50° bebrütet				
8	Erdnussöl	5,6	8,5	1,9
		5,8	8,7	1,9
9	Erdnussöl	0,9	1,9	1,0
		1,0	2,1	1,1

Aus den Resultaten in Tabelle 2 ist klar ersichtlich, dass man bei Ausschluss des Luftsauerstoffs durchwegs niedrigere Werte findet. Besonders ausgeprägt sind die Unterschiede bei den für die Bestimmung der Verderbbereitschaft bebrüteten Ölen. Das Einleiten eines inerten Gases vor der Bestimmung ist somit unerlässlich.

## Methodik

### *Bestimmung der Peroxydzahl*

*Definition.* Unter Peroxydzahl (POZ) versteht man die Menge Jod ausgedrückt in cm<sup>3</sup> 0,002n-Thiosulfat, welche von den in 1 g Fett oder Öl enthaltenen Peroxyden aus Kaliumjodid in Freiheit gesetzt wird.



## Reagenzien

Chloroform-Eisessig-Mischung (1 Vol. Chloroform + 1 Vol. Eisessig)

Fein pulverisiertes Kaliumjodid

Frisch bereitete 0,2%ige Kaliumjodidlösung

0,01n-Thiosulfatlösung

1%ige Stärkelösung

*Arbeitsvorschrift.* In ein Stehkölbchen von ca. 100 cm<sup>3</sup> mit eingeschliffenem Steigrohr von ca. 40 cm Länge und 10 mm Durchmesser bringt man 1,0 g Öl oder geschmolzenes Fett (= 1,09 cm<sup>3</sup>). Man gibt dann ca. 0,1 g fein pulverisiertes Kaliumjodid zu und übergießt mit 20 cm<sup>3</sup> Chloroform-Eisessigmischung. Nun setzt man das Steigrohr auf, führt durch das Steigrohr ein Glasrohr von ca. 5 mm Durchmesser ein, welches bis ans untere Ende des Schliffs reicht, und leitet während ca. 2 Minuten Kohlensäure ein, um die Luft im Kölbchen vollständig zu verdrängen. Das Gaseinleitungsrohr wird dann wieder herausgezogen, das Kölbchen samt Steigrohr auf einem siedenden Wasserbad unter öfterem Umschwenken erhitzt, bis das Reaktionsgemisch kräftig zu sieden beginnt. Man kühlt in kaltem Wasser rasch ab, entfernt das Steigrohr, setzt 40 cm<sup>3</sup> 0,2%ige Kaliumjodidlösung und 0,5 cm<sup>3</sup> 1%ige Stärkelösung zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,01n-Thiosulfat bei diffusem Licht.

Bei allen Operationen ist direkte Sonnenbestrahlung zu vermeiden.

*Blindversuch.* In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit den Reagenzien ohne Öl ausgeführt, welcher bei Verwendung reiner Reagenzien in der Regel null beträgt.

*Berechnung.* Vom Titrationswert zieht man den Blindwert ab; die Differenz multipliziert mit 5 ergibt die Peroxydzahl.

*Beurteilung.* Frische, unverdorbenes Öle und Fette besitzen Peroxydzahlen unter 3, in der Regel 0,5 bis 1,5. Als Warngrenze kann im allgemeinen eine Peroxydzahl von 5 angenommen werden. Dabei wird in den meisten Fällen das beginnende Verderben durch die Sinnenprüfung oder durch den Nachweis von Epihydrinaldehyd (Verdorbenheitsreaktion) als Produkt des autoxydativen Fettabbaues bestätigt werden. Aber auch bei Abwesenheit eines sinnphysiologischen Anzeichens einer Verdorbenheit wird durch eine Peroxydzahl über 5 gewöhnlich der Beginn einer raschen Oxydation angezeigt, welche eine weitere Lagerung des Fettes im vollwertigen Zustande nicht mehr erlaubt. Zur Beurteilung des Frischezustandes und der Lagerfestigkeit eines Fettes sind daher folgende Normen zu empfehlen:

Peroxydzahlen	Fette
0 — 3	kann auf Lager behalten werden.
3 — 6	bedingt haltbar, sollte bald in den Konsum gelangen.
7 — 10	meistens talgig, muss raffiniert werden.

Eine Ausnahme macht Olivenöl. Peroxydzahlen von 8 bis 12 können für Olivenöl als normal angesehen werden.

### *Bestimmung der Oxydationsbereitschaft*

*Prinzip.* Das zu prüfende Öl oder Fett wird nach *Ritter* und *Nussbaumer* <sup>6)</sup> in dünner Schicht an der Luft bei 50° bebrütet und nach 48 Stunden die Peroxydzahl bestimmt.

*Arbeitsvorschrift.* In eine mit Chrom-Schwefelsäure gereinigte, dann mit destilliertem Wasser ausgespülte und getrocknete Petrischale von 9 bis 10 cm Durchmesser bringt man 10 cm<sup>3</sup> Öl und verteilt es gleichmässig auf dem Boden. Man bebrütet das Öl in der offenen Petrischale im Dunkeln während 48 Stunden in einem Thermostaten bei 50°. Nun wird das Öl nochmals gut durchgemischt und sofort die Peroxydzahl bestimmt.

*Beurteilung.* Die Peroxydzahl nach der Bebrütung (= Oxydationsbereitschaft) kann auf ein Vielfaches der ursprünglichen POZ ansteigen.

Oxydationsbereitschaft 4 — 6 : haltbar  
10 — 12 : bedingt haltbar (3—4 Monate).

### *Zusammenfassung*

1. Es wird eine vereinfachte Vorschrift zur Bestimmung der Peroxydzahl mit geringerem Kaliumjodidzusatz mitgeteilt. Die Bestimmung erfolgt von Anfang bis zu Ende im gleichen Gefäss.
2. Durch Beleganalysen wird gezeigt, dass unsere modifizierte Vorschrift die gleichen Resultate liefert, wie die Originalmethode von *Lea*.
3. Die Verdrängung der Luft im Reaktionsgefäss durch Kohlensäure oder Stickstoff hat sich als notwendig erwiesen.
4. Es werden Vorschläge zur Beurteilung der Qualität und Haltbarkeit von Speiseölen und Fetten auf Grund ihrer Peroxydzahlen und der Oxydationsbereitschaft gemacht.

### *Résumé*

1. On décrit un mode opératoire simplifié pour la détermination de l'indice de *Lea*. Cette détermination, qui requiert une quantité d'iodure de potassium plus faible, est faite — du début jusqu'à la fin — dans le même récipient.
2. Des analyses de contrôle montrent que ce mode opératoire simplifié donne les mêmes valeurs que celles obtenues avec la méthode originale de *Lea*.
3. Le remplacement de l'air, dans le récipient où la réaction a lieu, par de l'anhydride carbonique ou de l'azote s'est montré indispensable.
4. Des propositions sont faites quant à l'appréciation de la qualité et de la conservation des huiles et des graisses alimentaires; ces propositions sont basées sur l'indice de *Lea* et sur l'essai d'oxydation des matières grasses.

## Summary

A simplified procedure is described for determining *Lea's* number in edible oils and fats. Propositions, based on *Lea's* number and on the oxidation's test, are made for appreciating the quality and the stability of fats and oils.

### Literatur

- 1) *E. Iselin* (1. Mitteilung), diese Mitt. **35**, 113 (1944).
- 2) *C. H. Lea*, Proc. roy. Soc. London **108**, 175 (1931), Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV, S. 300 (1939).
- 3) *P. B. Müller*, diese Mitt. **39**, 275 (1948).
- 4) *A. Purr*, Fette und Seifen **55**, 239 (1953).
- 5) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **42**, 284 (1951).
- 6) *W. Ritter* und *Th. Nussbaumer*, Schweiz. Milch-Ztg. **64**, 465 und 525 (1938).

## Identification des colorants des rouges à lèvres par chromatographie sur papier

Par *J. Deshusses* et *P. Desbaumes*  
(Laboratoire cantonal de Chimie, Genève)

Le paragraphe 6 de l'article 467 de l'Ordonnance fédérale réglant le commerce des denrées alimentaires et de divers objets usuels précise que pour les cosmétiques, on peut utiliser d'autres colorants inoffensifs que ceux qui sont autorisées pour les denrées alimentaires, à la condition toutefois que leur composition chimique soit communiquée au Service fédéral de l'hygiène publique.

Il y a donc nécessité pour les services de contrôle d'identifier les colorants des cosmétiques; malheureusement, il n'est indiqué dans le Manuel suisse des denrées alimentaires, au chapitre «Cosmétiques», aucune méthode pour le faire.

Dans un travail précédent<sup>1)</sup>, nous avons utilisé, pour séparer et identifier les colorants des rouges à lèvres et des autres cosmétiques gras, la chromatographie sur disque d'alumine et opéré selon la technique proposée par *Mottier* et *Potterat*<sup>2)</sup>.

Si nous sommes parvenus, par cette méthode, à séparer aisément et rapidement les différentes classes de colorants, nous avons cependant constaté, à maintes reprises, que ni l'identification des colorants n'est assez précise, ni la séparation des colorants n'est assez nette lorsque les propriétés des colorants sont très voisines.

Pour parer aux inconvénients de cette méthode, nous avons été contraints de recourir à la technique de la chromatographie sur papier; la séparation des colorants d'un mélange complexe est bien meilleure mais elle demande beaucoup plus de temps que dans la méthode précédemment utilisée.